

TENTAMEN
Anorganische en Vaste stof Chemie

31-01-13

Tijd 14.00-17.00 uur

Went groen

Gelieve elke onderdeel op een apart vel te maken.

Vermeld op elk vel dat u inlevert uw naam, adres en collegekaartnummer.

Veel Succes.

ANORGANISCHE CHEMIE

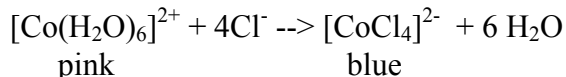
Opgave 1

Deze opgave **mag** u maken indien u voor een nog geldige tussentoets een **viif of meer** heeft gehaald.

In alle andere gevallen **moet** u deze opgave maken.

In het boek van Chemistry of the elements staat de volgende (deel) tekst over kobalt complexen:

The most obvious distinction between the octahedral and tetrahedral compounds is that in general the former are pink to violet in color whereas the latter are blue, as exemplified by the well known equilibrium:



Gegeven zijn de elektronenconfiguraties voor Co: $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

Vragen:

- Leidt het kristal veld plaatje voor een octaëdrisch complex af. Leg uit hoe je tot het plaatje komt en benoem hierbij de orbitalen en orbitaalgroepen.
- Leg uit waardoor de kleur verschillen in bovengenoemde complexen ontstaan.
- Wat verwacht je voor een trend de waarden van de complexvormings-konstanten $K_1, \dots, K_4$? voor bovengenoemde reactie. Leg uit waarom.

Wanneer in het Co-aqua complex (wat dus roze) het water vervangen wordt door CO liganden zal de kleur van het complex veranderen. Dit komt doordat CO een sterker ligand is dan water.

- Waarom is CO een sterk ligand? Gebruik MO en kristal/ligandveld plaatjes bij het beantwoorden van je vraag.

Het bovengenoemde Co-aqua complex heeft een regelmatige octaëdrische structuur. Het vergelijkbare Cu-complex (dus het hexa-aqua koper complex) heeft een verstoorde octaëdrische structuur.

- Leg uit waarom Cu complexen vaak niet perfect octaëdrisch zijn. Maar gebruik van ligandveld/kristalveld plaatjes bij het beantwoorden van je vraag.

ANORGANISCHE CHEMIE

Opgave 2

Deze opgave **moet** u maken.

Een citaat uit het boekje M.T. Weller, Inorganic Materials Chemistry (1994):

The colours of the majority of transition metal monoxides are quite different from those normally found for the same metal in octahedral coordination complexes. This is particularly so for the early transition elements, for example, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ is violet whilst VO is black, but for nickel the oxide is the same colour, green, as $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. For the early transition metals this would indicate that the electronic structure of the oxides is quite different from discrete octahedrally coordinated 2^+ ions.

The first row transition metal oxides from TiO to NiO adopt the rocksalt structure, though many of these compounds are nonstoichiometric.

Gegeven zijn de elektronenconfiguraties: Ti $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$; V $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ en Ni $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ en O $[\text{He}] 2s^2 2p^4$.

- Leg uit waardoor het verschil in “kleur” tussen $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en VO wordt veroorzaakt. Illustreer uw uitleg met onder andere het relevante deel van MO-diagrammen en een energiebandenplaatje.
- Leg uit waarom er geen kleurverschil is tussen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en NiO. Illustreer uw uitleg wederom met het relevante deel van MO-diagrammen en met een energiebandenplaatje.
- Tot de “early transition elements” behoort ook titaan. Hoe wordt het verschil in “kleur” tussen beide oxides TiO en TiO₂ (rutiel) verklaard? Illustreer uw verklaring wederom met figuren.
- De halfgeleidende eigenschappen van NiO worden verklaard door een “hopping mechanisme” aan te nemen. Leg uit wat hiermee bedoeld wordt.

De volgende, aangepaste, tekst komt uit het boek van Douglas, McDaniel and Alexander. Gegeven is de elektronenconfiguratie van Mo: $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$

“ $\text{Mo}_2(\text{O}-t\text{-Bu})_6$ adds a molecule of CO reversibly to form $\text{Mo}_2(\text{O}-t\text{-Bu})_6(\text{CO})$ which contains two bridging alkoxides, a bridging CO and a rare Mo=Mo double bond.”
O-t-Bu is het anion van t-butanol nadat er een H^+ is afgesplitst.

- Verwacht je inderdaad dat een Mo=Mo dubbele binding in dit complex zeldzaam zal zijn? Motiveer je antwoord aan de hand van een MO schema.

VASTE STOF CHEMIE

Opgave 1

Deze opgave **mag** u maken indien u voor een nog **geldige** tussentoets een **viijf of meer** heeft gehaald.

In alle andere gevallen **moet** u deze opgave maken.

Zilverchloride (AgCl) en bariumoxide (Ba) hebben beide de steenzoutstructuur. De roosterenergie van AgCl is -916 kJ/mol en van BaO is deze -3054 kJ/mol.

- a) Teken de eenheidscel van AgCl en bepaal hoeveel Ag^+ ionen en Cl^- ionen zich in de eenheidscel bevinden.
- b) Aan de roosterenergie van ionogene vaste stoffe wordt dragen elektrostatische attractie en Born repulsie bij. De elektrostatische attractie wordt bepaald door de Madelung-constante, de roosterconstante en de lading van de ionen. Leg uit hoe deze bijdragen aan de rooster-energie en verklaar het grote verschil in roosterenergie tussen AgCl en BaO.
- c) De ionstraal van Ag^+ is 0.126 nm en voor Cl^- is deze 0.181. Bereken de verhouding van ionstralen (r^+/r^-) die nodig is voor een perfecte pakking in de steenzoutstructuur. Voldoet AgCl aan deze voorwaarde?
- d) Zilverchloride vertoont Frenkel wanorde en heeft door ionengeleiding een geleidingsvermogen κ . Geef in de Kröger-Vink notatie de roosterreactie voor de thermische vorming van Frenkel defecten. Schets in een grafiek $\ln \kappa$ als functie van $1/T$ en geef aan welke informatie je uit de helling van de grafiek haalt.

VASTE STOF CHEMIE

Opgave 2

Deze opgave **moet** u maken.

De meest bekende halfgeleiders zijn de groep IV halfgeleiders koolstof (diamantvorm), silicium en germanium. Ze bezitten alledrie de diamantstructuur. De bandafstand E_g is 5.5 eV voor C, 1.1 eV voor Si en 0.67 eV voor Ge.

- a) Beschrijf de chemische binding in deze halfgeleiders en leg uit hoe de hybridisatie het omringingsgetal bepaalt.
- b) Verklaar de sterke afname van E_g gaande van C naar Si naar Ge.
- c) Onderaan de pagina staat een periodiek systeem. Met welke elementen zou je Si en Ge doperen om (1) p-type Si, (2) n-type Si, (3) p-type Ge en (4) n-type Ge te maken? Licht je antwoord toe en teken een bandenplaatje voor p-type Si met daarin de acceptorniveaus.
- d) Als Si wordt belicht met zichtbaar licht, dan neemt de weerstand af. Geef de naam van dit verschijnsel en noem een toepassing. Schets de weerstand van Si als functie van de golflengte van het ingestraald licht.
- e) In metalen en halfgeleiders wordt de elektrische geleiding verzorgd door elektronen (anders dan in ionogene vaste stoffen, waar ionen de geleiding verzorgen). De grootte van het geleidingsvermogen en de temperatuurafhankelijkheid verschillen sterk voor halfgeleiders en metalen. Leg uit wat de verschillen zijn en verklaar ze.

BONUS) - Een zonnecel bestaat uit een intrinsieke halfgeleider tussen een p-type en een n-type halfgeleider (bijv. intrinsiek Si tussen p-type en n-type Si, een zogenaamde p-i-n junction). Leg uit hoe een zonnecel werkt en wat de functie is van de p-type en n-type lagen zijn.